


SHEETLIKE ADHESIVE

Patent number: JP10017828
Publication date: 1998-01-20
Inventor: OKAMI TAKEHIDE; SAKURAI SUKETAKA
Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO
Classification:
- international: C09J7/00; C09J183/04
- european:
Application number: JP19960193924 19960704
Priority number(s): JP19960193924 19960704

Also published as: US5942565 (A1)**Abstract of JP10017828**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a sheetlike adhesive improved in heat resistance, low-temperature resistance, electrical insulation properties, handleability and adhesiveness by mixing an organopolysiloxane with a filler and an adhesive assistant and forming the obtained mixture into a sheet.
SOLUTION: 100 pts.wt. organopolysiloxane represented by formula I [wherein R is an (un)substituted monovalent hydrocarbon group; and a is 1.95-2.05] and having an average degree of polymerization of 3,000-20,000 is mixed with at most 900 pts.wt. filler, 0.1-10 pts.wt. silane- or siloxane-modified isocyanurate compound or siloxane represented by formula II [wherein R<1> to R<3> are each H, an (un) substituted monovalent hydrocarbon group], formula III (wherein R<4> is an alkyl or an alkoxy) or formula: $-(O-Si-R<5>R<6>)_n-R<7>$ [wherein R<5> and R<6> are each an alkyl or an alkoxy]; and n is 1-3] and 0.1-5 pts.wt. organic peroxide to obtain a silicone composition. This composition is formed into a clayish sheetlike adhesive having a plasticity (JIS-C2123) of 100-400 and a thickness of 0.1-5 μ m.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-17828

(43)公開日 平成10年(1998)1月20日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/00	J H L		C 0 9 J 7/00	J H L
183/04	J G G		183/04	J G G

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平8-193924	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22)出願日	平成8年(1996)7月4日	(72)発明者	岡見 健英 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(72)発明者	桜井 祐貴 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 小島 隆司

(54)【発明の名称】 シート状接着剤

(57)【要約】

【解決手段】 オルガノポリシロキサンと、充填剤と、
接着助剤とを含有するシリコン組成物からなり、粘土
状で厚さが0.1～5mmであることを特徴とするシー
ト状接着剤。

【効果】 本発明のシート状接着剤は、耐熱性、耐寒
性、耐候性、電気絶縁性等の諸特性に優れ、しかも扱い
やすく、優れた接着力を有するシリコン系接着剤であ
り、特に金属やプラスチック等の被着体に良好に貼着す
ることができる。

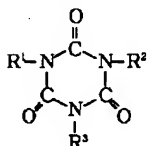
【特許請求の範囲】

【請求項1】 オルガノポリシロキサンと、充填剤と、
接着剤とを含有するシリコン組成物からなり、粘土
状で厚さが0.1～5mmであることを特徴とするシー*



(式中、Rは非置換もしくは置換の1価炭化水素基を示し、aは1.95～2.05の正数である。)で表わされる平均重合度が3,000以上のオルガノポリシロキサン、(B)充填剤、(C)下記一般式(2)

【化1】



…(2)

10

※



(R⁴はアルキル基、アルコキシ基又は-(O-SiR⁵R⁶)-R⁷基を示し、R⁵、R⁶、R⁷はアルキル基又はアルコキシ基を示し、mは1～3の整数、nは0～8の整数である。)で示される基であるが、R¹、R²、R³の少なくとも1つは上記一般式(3)で示される基である。)で表わされるシラン又はシロキサン変性イソシアヌレート化合物あるいはエポキシ基又は(メタ)アクリル基含有シラン又はシロキサンからなる接着剤、

(D)有機過酸化物を含有してなるものである請求項1記載のシート状接着剤。

【請求項3】 可塑性(JIS-C2123)が100～400である請求項1又は2に記載のシート状接着剤。

【請求項4】 シート状接着剤の両面に保護シートを被覆してなる請求項1乃至3のいずれか1項に記載のシート状接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコン系の新規シート状接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】接着剤は航空、宇宙、車輛、船舶、土木、電気、電子等の広い分野で使用されており、特にシリコン系接着剤は耐熱性、耐寒性、耐候性、電気絶縁性等に優れていることから、従来の接着剤では利用できなかった用途にも好適に使用されている。

【0003】しかし、従来のシリコン系接着剤は、液状あるいはペースト状のものであり、チューブやカートリッジに充填されたものが殆どであった。このシリコン系接着剤の代表的なものとしては、シリコンシーラントのように空気中の水分と反応して架橋し、エラストマー化すると同時に、加水分解性のシランによって被着

*ト状接着剤。

【請求項2】 シリコン組成物が、(A)下記平均組成式(1)

…(1)

※〔式中、R¹、R²、R³は水素原子、非置換もしくは置換の1価炭化水素基又は下記一般式(3)

…(3)

体に接着する縮合反応を利用したもの、保存中は制御剤によって反応を抑えると共に、使用する時に加熱によって架橋し、エラストマー化すると同時に、各種接着剤によって被着体に接着する白金触媒による付加反応を利用したものが知られているが、これらのシリコン系接着剤は、上述したように液状あるいはペースト状であるため、べたつきがあり、手などが触れるとべたついたり、必要のない部分に付き、汚してしまうという問題があり、扱いにくく、また、部品の接着を行う場合に位置合わせ等の微調整がやりにくい上、塗布厚を一定にできないなどの不具合があった。更に、硬化中に接着剤が動くときと空気が接着剤の内部に入り込んで接着力が弱くなったり、絶縁性などの機能が十分に働かなくなることがしばしば生じるものであった。

【0004】そこで、これらの欠点を克服するべく、特開平1-141972号公報にはフィルム状のシリコン系接着剤が提案されている。これは湿式法疎水化補強性シリカを用いるものであるが、このフィルム状のシリコン系接着剤は、被着体がガラスやシリコンゴムの場合には特に問題はないが、金属やプラスチック等の被着体の場合では十分な接着力を得ることができないものであり、また、このシリカの入手が難しいものであった。

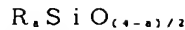
【0005】本発明は、上記事情を改善したもので、扱いやすい上、各種基材に対して優れた接着性を有するシリコン系シート状接着剤を提供することを目的とする。

【0006】

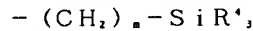
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、オルガノポリシロキサン、充填剤、接着剤を含有するシリコン組成物、特に、(A)下記平均組成式(1)

50

3



(式中、Rは非置換もしくは置換の1価炭化水素基を示し、aは1.95~2.05の正数である。)で表わされる平均重合度が3,000以上のオルガノポリシロキサン、(B)充填剤、(C)下記一般式(2)で表わされるシラン又はシロキサン変性イソシアヌレート化合物、又はエポキシ基又は(メタ)アクリル基含有シラン又はシロキサンからなる接着助剤、(D)有機過酸化物を含有するシリコン組成物から、粘土状で厚さが0.1~5mmのシート状の接着剤を形成することにより、
 10 取り扱いやすく、しかも金属やプラスチック等を被着体とする場合でも良好な接着性を示す接着剤が得られること*



(R⁴はアルキル基、アルコキシ基又は-(O-SiR⁵R⁶)-R⁷基を示し、R⁵、R⁶、R⁷はアルキル基又はアルコキシ基を示し、mは1~3の整数、nは0~8の整数である。)で示される基であるが、R¹、R²、R³の少なくとも1つは上記一般式(3)で示される基である。]

【0008】即ち、従来の液状のシリコン接着剤は、
 20 液状のためにシリコンの特徴、機能が十分に生かされないものであり、また、従来ミラブルタイプといわれている有機過酸化物加硫タイプのシリコン組成物は粘土状ではあるが接着性はなく、今まで実用化されているシリコン系シート状接着剤はなかったが、本発明により初めて実用的なシート状のシリコン接着剤が得られたこと*



で示されるものである。

【0013】この式(1)において、Rは非置換もしくは置換の1価炭化水素基を示し、好ましくは炭素数1~
 30 12、特に1~8のものである。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基及びこれらの基の水素原子の一部又は全部を塩素原子、フッ素原子等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等を挙げることができるが、1分子中に2個以上のアルケニル基を有することが好ましい。また、
 40 式中aは1.95~2.05の正数である。このオルガノポリシロキサンとしては、一般的には主鎖がジメチルシロキサン単位からなるものを使用できるが、更にこの主鎖にビニル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基等を導入したものも好適に使用することができる。また、その末端はトリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルジビニルシリル基、トリビニルシリル基などのトリオルガノシリル基又はジメチルヒドロキシシリル基で封鎖されていることが好ましい。

【0014】(B)成分は、充填剤であり、充填剤としては、通常のシリコンゴム組成物に使用されているい
 50 ずれのものをも使用することができ、具体的には、ヒュ

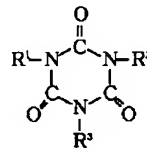
4

…(1)

*とを見出し、本発明をなすに至った。

【0007】

【化2】



…(2)

(式中、R¹、R²、R³は水素原子、非置換もしくは置換の1価炭化水素基又は下記一般式(3)

…(3)

※ものである。

【0009】以下、本発明につき更に詳しく説明する。

【0010】本発明のシート状接着剤はオルガノポリシロキサンと、充填剤と、接着助剤とを含有するシリコン組成物からなり、粘土状で厚さが0.1~5mmであることを特徴とするものである。

【0011】ここで、シリコン組成物としては、上記(A)~(D)成分を含有することが好ましい。

【0012】即ち、(A)成分は、平均重合度が3,000以上、好ましくは3,000~20,000、更に好ましくは4,000~10,000の高粘稠から生ゴム状までのオルガノポリシロキサンであり、これは下記平均組成式(1)

…(1)

ームドシリカ、沈降性シリカ、疎水化処理を施したシリカ、カーボンブラック、二酸化チタン、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、石英粉末、珪藻土、珪酸カルシウム、タルク、ベントナイト、ガラス繊維、有機繊維、金属粉、金属ウィスカー等を挙げることができ、これらは1種を単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。特に、これら充填剤の中では、シリカ、カーボンブラック、ガラス繊維、有機繊維等が良好な補強性を付与し、またカーボンブラック、金属粉、金属ウィスカー等が電気導電性を付与し、更にはカーボンブラック、二酸化チタン、水酸化アルミニウム等は白金化合物と併用することにより難燃性を付与し得るものであり、接着剤の用途などに応じて適宜良好に使用することができる。

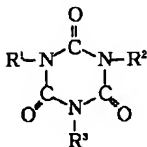
【0015】なお、上記充填剤の使用量は、目的とする機能や使用する充填剤の吸油量、表面積、比重等に応じて選定することができ、特に制限されるものではないが、一般に上記オルガノポリシロキサン100重量部に対して、900重量部以下、特に5~600重量部を配合することが好ましい。900重量部を超えると、硬化したシート状接着剤層が脆くなることがある。

【0016】上記シリコン組成物は、(C)成分として下記一般式で表わされるシラン又はシロキサン変性イ

ソシアヌレートあるいはエポキシ基又は(メタ)アクリル基含有シラン又はシロキサンからなる接着助剤を含有する。

【 0 0 1 7 】

【化3】



... (2)

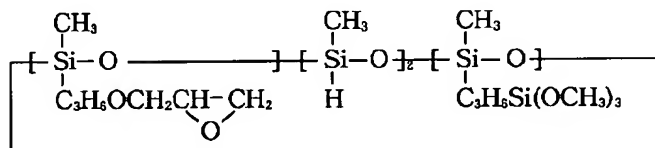
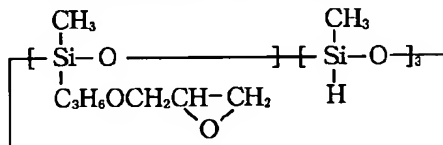
10

*



(R⁴はアルキル基、アルコキシ基又は-(O-SiR⁵R⁶)_n-。R⁷基を示し、R⁵、R⁶、R⁷はアルキル基又はアルコキシ基を示し、mは1～3の整数、nは0～8の整数である。)で示される基であるが、R¹、R²、R³の少なくとも1つは上記一般式(3)で示される基である。]

【0018】ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 の1価炭化水素基としては、炭素数1~12、特に1~8のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、ビニル基、アリール基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基及びこれらの基の水素原子の一部又は全部を塩素原子、フッ素原子等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等を挙げることが※



【００２１】なお、（Ｃ）成分である接着助剤の使用量は特に制限されるものではないが、通常、（Ａ）成分のオルガノポリシロキサン１００重量部に対して０．１～１０重量部、特に０．５～５重量部配合することが好ましい。１０重量部を超えても接着性は向上せず、コスト高となり、また０．１重量部未満であると接着性が不十分となる場合がある。

【0022】本発明のシート状接着剤は、(A)成分のオルガノポリシロキサンを架橋させ、接着剤に良好な硬化性を与えると共に、被着体との接着を良好にするため、上記(A)～(C)成分と共に、更に(D)成分として有機過酸化物を配合する。

【0023】有機過酸化物として具体的には、通常シリ 50

*〔式中、R¹、R²、R³は水素原子、非置換もしくは置換の1価炭化水素基又は下記一般式(3)〕

... (3)

※できる。また、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 のアルキル基、アルコキシ基としては炭素数1～6のものが好ましい。

【0019】また、本発明において、接着助剤としては、上記式(2)のシラン又はシロキサン変性イソシアヌレートに代わりの、又はこれと併用してエポキシ基や(メタ)アクリル基を有するシランやシロキサン、例えばγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランや下記式で示される環状シロキサンを用いることもできる。なお、これらシラン及びシロキサンは、分子中にアルコキシ基やSiH基を含むことが好ましい。

[0 0 2 0]

【化4】

コーンゴムに配合されているものを挙げることができ、
 例えば、メチルイソブチルケトンパーオキシサイド、シクロ
 ヘキサノンパーオキシサイド等のケトンパーオキシサイ
 ド、2, 2-ジ- (t-ブチルパーオキシ) ブタン、
 4, 4'-ジ-t-ブチルパーオキシバレルリクアシッド-n-ブチル
 エステル等のパーオキシケタール、クメンハイドロパーオキ
 サイド等のハイドロパーオキシサイド、ジクミルパーオ
 キサイド、ジ-t-ブチルパーオキシサイド等のジアルキ
 ルパーオキシサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオ
 キサイド、o-クロロベンゾイルパーオキシサイド等のジ
 アシルパーオキシサイド、t-ブチルパーオキシネオヘキ
 サノエート、t-ブチルパーオキシペンゾエート等のパ

ーオキシエステル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-（3-メトキシブチル）パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネートなどを挙げることができる。これらは1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。なお、被着体を熱可塑性のプラスチックにする場合には、低温硬化性を必要とすることから分解温度の低いパーオキサイドを選ぶことが好ましく、また、保存性を保持させるためには10時間半減期が80℃以下の有機過酸化物を使用することが好ましい。

【0024】有機過酸化物の使用量は、特に制限されるものではなく、適宜選定し得るものであるが、通常、

(A) 成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して0.1～5重量部、特に0.5～3重量部配合することが好ましい。5重量部を超えても硬化特性は向上せず、コスト高となり、また0.1重量部未満であると硬化不良になる場合がある。

【0025】上記シリコーン組成物には、上記(A)～(D)成分に加え、必要により硬化物の強度を補強するためにSiO₂単位、ViR', SiO₂単位、R', SiO₂単位 (Viはビニル基、R'は脂肪族不飽和結合を含まない1価炭化水素基を示す) を含む樹脂構造のオルガノポリシロキサンを添加することができ、また、難燃性を向上させるために白金化合物を加えることもできる。更に、酸化セリウム等の耐熱性向上剤、顔料等の着色剤、可塑性を調節するためにウェッターとして重合度10～100程度の両末端水酸基で封鎖されたメチルポリシロキサンや重合度が100～1500程度のビニル基含有メチルポリシロキサン等を添加することができる。

【0026】本発明のシート状接着剤は、上記成分を各種混合装置、例えばロール、ニーダー、ミックスマラー、品川式混合機等を用いて混練し、次いでロール、カレンダー、押出し機、コーティングマシン等を用いて所定の厚さにシート状に成形することによって得ることができる。

【0027】この場合、本発明のシート状接着剤は、厚さを0.1～5mm、好ましくは0.5～3mmに形成する。シートの厚さが0.1mmより薄いと、接着剤としての十分な接着力を付与することが困難になる上、外力により厚さが変形した場合、エアが入りやすくなり、また、厚さが5mmより厚いと、接着剤層としては厚すぎて扱いづらくなる上、接着性が低下することがある。

【0028】また、本発明のシート状接着剤は粘土状であるが、特にJIS-C2123に基づいて可塑性の測定を行った場合、その可塑性が100～400、特に100～200であることが好ましい。可塑性が400より高いと、接着する際の押し付け圧をより大きくする必要があり、これにより被着体を変形してしまうおそれがある上、被着体との密着性も悪く接着強度が低下する場

合があり、また、100より低いと、被着体の重さで接着剤の厚さが変わり、精度よく取り付け作業を行うことができない等の問題が生じる場合がある。

【0029】本発明のシート状接着剤は、その使用前の保護の目的で、外部からの塵、埃、水分、外力から保護するために、シート状接着剤の両面に保護シートを剥離可能に被覆しておくことが好ましい。ここで、本発明に使用する保護シートとしては、特に制限されるものではないが、作業性、コスト面からポリエチレンシートを使用することが好ましい。

【0030】本発明のシート状接着剤を使用する場合には、被着体にこの接着剤を約0.1～100kgf/cm²で押し付け、約80～180℃、約20～120分間の条件下で加熱させることによって行うことができ、被着体に貼り付けられた接着剤が硬化することによって接着が行われる。

【0031】

【発明の効果】本発明のシート状接着剤は、耐熱性、耐寒性、耐候性、電気絶縁性等の諸特性に優れ、しかも扱いやすく、優れた接着力を有するシリコーン系接着剤であり、特に金属やプラスチック等の被着体に良好に貼着することができる。

【0032】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、以下の例において部は重量部を示す。

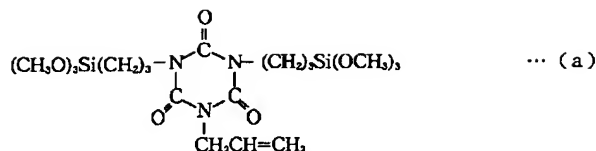
【0033】〔実施例1〕(CH₃)₂SiO₂単位99.95モル%、(CH₂=CH)(CH₃)₂SiO₂単位0.05モル%からなる平均重合度4,500の末端ジメチルビニル基封鎖のポリジメチルシロキサン100部に、表面疎水化処理を施した比表面積300m²/gのヒュームドシリカ30部、ジビニルテトラメチルシラザン0.2部をニーダー内で180℃で2時間熱処理し、冷却後、接着助剤として下記式(a)で示される部分シラン変性イソシアヌレート化合物1.2部、o-モノクロルベンゾイルパーオキサイドを50%有するペースト1.8部を2本ロールにて混合した。このコンパウンドの可塑性を測定したところ210であった。

【0034】このコンパウンドを2本ロールにて厚さ2.1mmに分出し、10mm×25mmに切断してシート状接着剤を得た。

【0035】得られたシート状接着剤を被着体のガラスとポリカーボネートとの間に挟み、厚さ2.0mmになるように圧着した後、120℃で30分間加熱硬化接着した。接着剤の硬化物の体積抵抗率を測定したところ2×10¹⁴Ω・cmであり、また剪断接着力を測定したところ14kgf/cm²であった。

【0036】

【化5】



【0037】〔実施例2〕 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2$ 、単位9.95モル%、 $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2$ 、単位0.05モル%からなる平均重合度4,500の末端ジメチルビニル基封鎖のポリジメチルシロキサン100部に、表面疎水化処理を施した比表面積300 m^2/g のヒュームドシリカ20部、ヘキサメチルシラザン2.0部、ジビニルテトラメチルシラザン0.2部をニーダー内で180℃で2時間熱処理し、冷却後、難燃性付与のために白金濃度1%の塩化白金酸のオクタノール溶液0.24部、ベンゾトリアゾール0.03部、黒ベンガラ6.0部、酸化セリウム0.6部、接着剤として上記式(a)で示される部分シラン変性イソシアヌレート化合物1.2部、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシドを50%有するペースト2.0部を2本ロールにて混合した。このコンパウンドの可塑性は130であり、この1.0mm厚の難燃性はUL94V-0相当であった。

【0038】このコンパウンドを2本ロールにて厚さ2.2mmに分出し、10mm×25mmに切断してシート状接着剤を得た。

【0039】得られたシート状接着剤を被着体のアルミ板とポリカーボネート、SUS304とPBT（ポリブチルテレフタレート）との間に挟み、厚さ2.0mmになるように圧着した後、80℃で60分間加熱硬化接着した。硬化後の接着剤の剪断接着力を測定したところ、それぞれ48 kgf/cm^2 、46 kgf/cm^2 であった。

【0040】〔実施例3〕 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2$ 、単位9.85モル%、 $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2$ 、*

*単位0.15モル%からなる平均重合度7,500の末端ジメチルビニル基封鎖のポリジメチルシロキサン100部に、表面疎水化処理を施した比表面積300 m^2/g のヒュームドシリカ10部、球状酸化アルミニウムAO-41R（商品名：アドマファイン社製）350部をニーダー内で150℃で2時間熱処理し、冷却後、難燃性付与のために白金濃度1%の塩化白金酸のオクタノール溶液1.5部、カーボンブラック2.0部、接着剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5.0部、ジクミルパーオキシドを20%有するペースト8.0部を2本ロールにて混合した。このコンパウンドの可塑性は360であり、この1.0mm厚の難燃性はUL94V-0相当であった。

【0041】このコンパウンドを2本ロールにて厚さ0.6mmに分出し、10mm×25mmに切断してシート状接着剤を得た。

【0042】得られたシート状接着剤を被着体として2枚のアルミ板の間に挟み、厚さ0.5mmになるように圧着した後、180℃で5分間加熱硬化接着した。硬化後の接着剤の剪断接着力を測定したところ、25 kgf/cm^2 であった。

【0043】〔実施例4〕実施例2の接着剤(a)の代わりにγ-(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシランを1.0部にした以外は実施例2と同様にしてシート状接着剤を得、同様な接着テストを行った。

【0044】以上の結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

	実施例 1	実施例 2		実施例 3	実施例 4	
可塑性 (JIS - C2123)	210	130		360	140	
シート厚 (mm)	2.1	2.2		0.6	2.2	
硬化物難燃性 (UL94)	—	V-0相当		V-0相当	—	
被着体	ガラス／ ポリカー ボネート	アルミ／ ポリカー ボネート	SUS／ PBT	アルミ／ アルミ	アルミ／ ポリカー ボネート	SUS／ PBT
硬化後接着剤厚 (mm)	2.0	2.0	2.0	0.5	2.0	2.0
剪断接着力 (kgf/cm ²)	14	48	46	25	28	* 17

*SUSに対し一部剥離